

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-036630**
 (43)Date of publication of application : **10.02.1998**

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08K 3/38
C08K 5/13
C08K 5/16

(21)Application number : **08-200114**(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**(22)Date of filing : **30.07.1996**(72)Inventor : **SUGIYAMA KUNIYUKI**
ANADA YUKIO**(54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyoxyethylene compsn. which gives a molded item greatly improved in exudation of additives, hardly soils a metal mold even in a long-time continuous molding, and is excellent in moldability by compounding polyoxyethylene with a sterically hindered phenolic antioxidant and a nitrogen compd. borate.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding polyoxyethylene with 0.01–5wt.% sterically hindered phenolic antioxidant and 0.001–5wt.% nitrogen compd. borate formed from a boric acid compd. and at least one nitrogen compd. selected from among a cyanamide compd., a guanamine compd., a urea compd., a guanidine compd., an amide compd., and a hydrazide compd. The nitrogen compd. is pref. a cyanamide compd., a urea compd., or a hydrazide compd. Examples of the boric acid compd. are orthoboric acid, metaboric acid, tetraboric acid, and diboron trioxide.

LEGAL STATUS[Date of request for examination] **10.08.2000**[Date of sending the examiner's decision of rejection] **12.08.2003**

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection].

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is (a) to polyoxymethylene. 0.01 – 5 % of the weight of steric hindrance nature phenolic antioxidants, and (b) Nitrogen content compound–borate which consists of one or more sorts of nitrogen content compounds chosen from a cyanamide system compound, a guanamine system compound, the urea system compound, the guanidine system compound, the amide compound, and the hydrazide compound, and a boric–acid compound Polyoxymethylene constituent which comes to blend 0.001 – 5 % of the weight.

[Claim 2] (b) The polyoxymethylene constituent according to claim 1 whose nitrogen content compound which constitutes a nitrogen content compound–borate is one or more sorts chosen from the cyanamide system compound, the urea system compound, and the hydrazide compound.

[Claim 3] (b) The polyoxymethylene constituent according to claim 2 whose nitrogen content compound which constitutes a nitrogen content compound–borate is one or more sorts chosen from a melamine, MERAMU, MEREMU, a dicyandiamide, guanylurea, allantoin, succinic–acid dihydrazide, adipic–acid dihydrazide, suberic–acid dihydrazide, sebacic–acid dihydrazide, and dodecane JIOHIDORAJIDO.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyoxymethylene constituent with which the exudation from a constituent Plastic solid was prevented, and generating of thermal stability, especially the metal mold affix at the time of shaping has been improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymerization of the polyoxymethylene is carried out from formaldehyde, the trioxane which is the annular oligomer or a trioxane, and comonomers, such as cyclic ether and an annular formal, and stabilizing treatment of the end is carried out, and an antioxidant and other thermostabilizers are added, and prevention of decomposition is achieved. As an antioxidant added by polyoxymethylene, a steric hindrance nature phenolic compound or a steric hindrance nature amine compound is proposed, and various nitrogen content compounds, such as URASHIRU, guanamines, guanidine and its derivative, a urea and its derivative, a lactam, an amide compound, a hydrazide compound, and an amidine compound, are proposed as other thermostabilizers. These blended polyoxymethylene constituents are influenced of heat or oxygen in the cylinder of a making machine in the case of shaping. It has a fault on fabrication, such as worsening a labor (health) environment, and a fines-like object and tarry material (MD) adhering and causing aggravation of a mold-goods appearance in a metal mold side, if it becomes easy to generate a formaldehyde smell and fabricates over long duration, and the satisfactory result was not necessarily obtained. Moreover, when a thermostabilizer oozed out from a polyoxymethylene Plastic solid, there are problems, such as producing poor actuation of a device by polluting the contact of the electrical and electric equipment, and fundamental solution was desired.

[0003]

[Means for Solving the Problem] Although the boric acid formed various nitrogen content compounds and salts and this invention person etc. lost sublimability that the problem like the above should be solved as a result of performing examination detailed about the exudation from the polyoxymethylene Plastic solid of a nitrogen content compound, it came to complete a header and this invention for not spoiling the engine performance of nitrogen content compound original. That is, this invention is (a) to polyoxymethylene. 0.01 – 5 % of the weight of steric hindrance nature phenolic antioxidants, and (b) Nitrogen content compound-borate which consists of one or more sorts of nitrogen content compounds chosen from a cyanamide system compound, a guanamine system compound, the urea system compound, the guanidine system compound, the amide compound, and the hydrazide compound, and a boric-acid compound It is the polyoxymethylene constituent which comes to blend 0.001 – 5 % of the weight.

[0004]

[Embodiment of the Invention] Detailed explanation about this invention is given below. The polyoxymethylene used for this invention is an oxy-methylene group (-CH₂O-). It is the high molecular compound made into a main configuration unit, and it may be good at both the copolymer which carries out little content of other configuration units in addition to a polyoxymethylene homopolymer and an oxy-methylene group a terpolymer and a block copolymer, and a molecule may have not only a line but branching and the structure of cross linkage. Moreover, there is especially no limit also about the polymerization degree etc.

[0005] Next, (a) used in this invention As a steric hindrance nature phenolic antioxidant 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol), 1, a 6-hexandiol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, n-octadecyl-3-(4'- hydroxy-3', 5'-G t-butylphenyl) propionate, 4 and 4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol), 4 and 4'-butyldenebis - (6-t-butyl-3-methyl phenol), G stearyl -3, 5-

G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N, and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronealum thinner MAMIDO) is mentioned. (a) by which addition combination is carried out in this invention The amount of a steric hindrance nature phenolic antioxidant is 0.05-0.5 preferably 0.01 to 5% of the weight to polyoxymethylene. It is weight %. It arises [the effectiveness that it becomes enough when too little / this addition / is not acquired, and in being excessive, the effectiveness of thermal stability reaches saturation, and / a discoloration inclination] rather and is not desirable.

[0006] (b) used by this invention The nitrogen content compound which constitutes a nitrogen content compound-borate is one or more sorts chosen from a cyanamide system compound, a guanamine system compound, the urea system compound, the guanidine system compound, the amide compound, and the hydrazide compound. Specifically A cyanamide, a melamine, MERAMU, MEREMU, a melon, a dicyandiamide, n-butyl dicyandiamide, n-pentyl dicyandiamide, ammelide, Cyanamide system compounds, such as AMMERIN, acetoguanamine, AJIPO guanamine, Guanamine system compounds, such as benzoguanamine and phthalo guanamine, a urea, Biuret, triuret, guanylurea, methylenebis guanylurea, An allantoin, uric-acid, N, and N'-diphenylurea, 3-hydroxyphenyl urea, Urea system compounds, such as a 1 and 3-bis(3-hydroxyphenyl) urea, Guanidine, 1, 6-jig ANIJINO hexane, a biguanide, a 1-n-butyl biguanide, 1-o-tolylbiguanide, aminoguanidine, metformin, N, and N'-G o-tolyl guanidine, Guanidine system compounds, such as N and N'-diphenylguanidine and a creatinine, An oxamide, a chestnut amide, a succinic amido ** glutar amide, an AJIPO amide, Amide compounds, such as a gallic-acid amide, PISETAMU, pyrazinamide, and GURIKARUPIRAMIDO, KARUBO hydrazide, oxalic acid dihydrazide, malonic-acid dihydrazide, Succinic-acid dihydrazide, glutaric-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, Hydrazide compounds, such as suberic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecane JIOHIDORAJIDO, benzohydrazide, isophthalic acid dihydrazide, terephthalic-acid dihydrazide, and iminodiacetate dihydrazide, are mentioned. Things desirable also in these nitrogen content compounds are a cyanamide system compound, a urea system compound, and a hydrazide compound, and especially a desirable nitrogen content compound is one or more sorts chosen from a melamine, MERAMU, MEREMU, a dicyandiamide, guanylurea, allantoin, succinic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, suberic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, and dodecane JIOHIDORAJIDO. Next, (b) As a boric-acid compound which constitutes a nitrogen content compound-borate, boron oxide, such as boric acids, such as orthoboric acid, metaboric acid, and tetraboric acid, and 3 oxidation 2 boron, is illustrated.

[0007] (b) used for this invention A nitrogen content compound-borate can be manufactured by the well-known approach. Generally, these salts can be easily manufactured in a water solution, and can carry out crystallization from the solution. For example, it can manufacture easily from the water solution of the water solution of nitrogen content compounds, such as a melamine, 3 oxidation 2 boron, or boric acids. Since the solubility to the water of a melamine and a boric-acid compound is not not much high, it is desirable to melt a reaction raw material to hot water or ebullition underwater. If this reaction mixture is cooled, a nitrogen content compound-borate deposits easily and it can isolate in the easy sufficiently pure condition by filtration and desiccation. In this case, although the rate of a boric-acid compound to nitrogen content compounds, such as a melamine, is prepared to one mol of nitrogen content compounds by the preparation ratio of 0.5-10 mols of boron in a boric-acid compound, a desirable ratio is 1-5 mols. Since the effectiveness a nitrogen content compound with it remains, and it is ineffective enough as a salt is not acquired, and the yield of a salt falls in being excessive, it causes aggravation of manufacture effectiveness and is not desirable. [unreacted when too little / this ratio] In addition, after a nitrogen content compound-borate dissolves beforehand the approach of adding both nitrogen content compound and boric-acid compound to polar solvents other than water at once, and mixing to homogeneity, the approach of making dissolve one side in a polar solvent, and adding another side in this solution gradually as it is, and both in a solvent separately, it can manufacture by the approach of adding both on vinyl-polymerization objects which mix each solution, such as an approach and polyethylene, and carrying out melting kneading with a twin screw extruder etc. (b) by which addition combination is carried out in this invention The amount of a specific nitrogen content compound-borate is 0.01 - 1 % of the weight preferably 0.001 to 5% of the weight to polyoxymethylene. It causes [the effectiveness that it becomes enough when too little / this addition / is not acquired, and in being excessive, the effectiveness of thermal stability reaches saturation and reduce the toughness of the ingredient itself rather, and] aggravation of the impact property of a Plastic solid etc. and is not desirable.

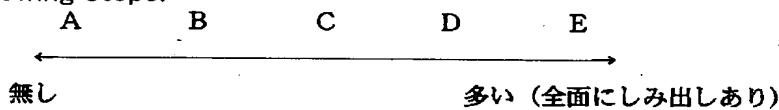
[0008] (a) blended with the constituent of this invention A steric hindrance nature phenolic antioxidant and (b) It may be added by the monomer in the polymerization phase of a polymer, and a nitrogen content compound-borate may be added at the stabilization process of a polymer. Moreover, although it is not indispensable to the polyoxymethylene constituent of this invention, it responds to the purpose further, and it is (b) of this application. More than a kind chosen from the macromolecule polymer which contains

nitrogen in the repeat structures, such as a polyamide containing organic, the inorganic metal content compounds, and/or polyacrylamides other than a nitrogen content compound-borate, melamine resin, and a urea-resin, can be blended. Various, still better known additives can be blended with the polyoxymethylene constituent used for this invention. For example, they are various kinds of coloring agents, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, other surfactants, various polymers, etc. Moreover, if it is within the limits to which the engine performance of mold goods made into the purpose of this invention is not reduced sharply, it is also possible in bulking agents, such as the shape of fibrous [, such as inorganic / well-known /, organic, and a metal,], tabular, and a powder, one sort or to compound two or more sorts and to blend. As an example of such an inorganic bulking agent, although a glass fiber, a potassium titanate fiber, a glass bead, talc, a mica, a white mica, wollastonite, a calcium carbonate, etc. are mentioned, it is not limited to these at all. Moreover, preparation of the polyoxymethylene mold goods of this invention is easily prepared by the well-known approach generally used as the conventional resin mold-goods method of preparation. For example, after mixing each component, with the extruder of one shaft or two shafts, lump extrusion is scoured and carried out, pellet preparation is carried out, specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, and the method of obtaining the mold goods of the purpose presentation after shaping etc. can use all. Moreover, in preparation of the constituent used for these mold goods, after grinding a part or all of polyoxymethylene that is bases and mixing other components for this, it is an approach desirable when improving dispersibility of an additive to perform extrusion etc.

[0009]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to this. In addition, the approach of the evaluation shown in the following examples is as follows.

1) The mold-goods front face after fabricating the mold goods of a dimension 50x70x3 (mm) in cylinder-temperature 190 ** and processing the amount sample polyoxymethylene constituent of additive exudation from mold goods under 140 ** and desiccation conditions next under the humid conditions of 80 degrees C and 95%RH for 1 hour for 1 hour using an injection molding machine (Toshiba Machine Co., Ltd. make; IS80EPN) was observed visually, and the exudation condition of an additive was evaluated in the five following steps.



2) Thermal stability (heating weight percentage reduction)

235 ** and the weight percentage reduction at the time of heating for 45 minutes are shown for 5g of samples in air.

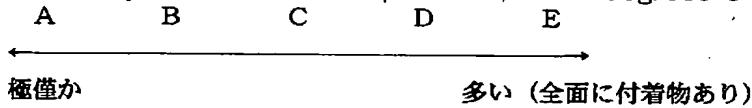
3) Moldability (amount of a metal mold affix)

Using the sample polyoxymethylene constituent, continuous molding (24Hr) of the mold goods of a specific configuration was carried out on the following conditions, and the amount of a metal mold affix was evaluated. That is, visual observation estimated the dirt of the metal mold when performing continuous molding in the five following steps.

(Process condition)

Injection molding machine; Toshiba IS30EPN (Toshiba Machine Co., Ltd. make)

cylinder temperature; 210 degree-C injection-pressure; -- 750 kg/cm² injection time amount; -- 4sec cooldown delay; -- 3sec die-temperature; -- 30 degrees C



(a) shown in an example 1 – 6 polyoxymethylene copolymer (the Polyplastics make, trade name "Duracon") in Table 1 A steric hindrance nature phenolic antioxidant and (b) Addition mixing was carried out at a rate which shows a nitrogen content compound–borate in Table 1, the constituent of a pellet type was obtained with the extruder, and the above-mentioned evaluation was performed. A result is shown in Table 1. the examples 1–4 of a comparison -- it is shown in Table 1 again for a comparison -- as -- (a) About the case where a steric hindrance nature phenolic antioxidant and compounds other than the nitrogen content compound–borate of this invention are blended, the constituent of a pellet type was prepared like examples 1–6, and the above-mentioned evaluation was performed. A result is shown in Table 1.

[0010]

[Table 1]

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ヒンダードフェノール系酸化防止剤(注-1) (重量%)	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-2 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5
窒素含有化合物-ホウ酸塩 (注-2) (重量%)	b-1 0.03	b-1 0.30	b-1 1.00	b-2 0.30	b-3 0.30	b-1 0.30	—	—	—	—
窒素含有化合物(注-3) (重量%)	—	—	—	—	—	—	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	—
ホウ酸化合物(注-4) (重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	d-1 0.3
成形品外観 (添加剤しみ出し)	A	A	A	A	A	A	D	E	C	A
加熱重量減少率 (ppm/min)	90	70	60	120	90	65	80	340	100	—*
成形性(金型付着物)	B	B	A	B	B	B	D	E	D	E

* 測定時に分解が激しく起こったため、測定不能。

[0011] Notes-1 steric-hindrance nature phenolic antioxidant a-1; pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

a-2; triethylene glycol screw - [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

Notes-2 nitrogen content compound-borate b-1; melamine-borate orthoboric acid (248 g) is dissolved in 90-degree C water (1500ml). Apart from this, a melamine (126 g) is dissolved in 90-degree C water (4000ml). Stirring, the orthoboric acid water solution was filled with this melamine water solution, and both water solutions were mixed. After cooling the mixed solution radiationally overnight and depositing a salt, filtration and hot water washed 3 times, it was made to dry in the vacuum dryer of 105 ** overnight, and the melamine-borate was obtained. In addition, yield was 196 g.

b-2; the dicyandiamide-borate was obtained on the same conditions as the case of a melamine-borate except using the water solution made to dissolve a dicyandiamide (126 g) in 90-degree C water (1500ml) instead of a dicyandiamide-borate melamine. In addition, yield was 205 g.

b-3; the dicyandiamide-borate was obtained on the same conditions as the case of a melamine-borate except using the water solution made to dissolve adipic-acid dihydrazide (174 g) in 90-degree C water (1500ml) instead of an adipic-acid dihydrazide-borate melamine. In addition, yield was 223 g.

notes -3 -- nitrogen content compound c-1; melamine c-2; -- a dicyandiamide c-3 --; adipic-acid dihydrazide notes-4 boric-acid compound d-1; -- orthoboric acid [0012]

[Effect of the Invention] According to this invention, with the thermal stability of polyoxymethylene held, the additive exudation from a Plastic solid is improved remarkably, also to prolonged continuous molding, there is little dirt of metal mold and the resin constituent excellent in fabrication nature can be obtained so that clearly [in the above explanation and an example].

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36630

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 59/00	L MM		C 08 L 59/00	L MM
C 08 K 3/38			C 08 K 3/38	
5/13			5/13	
5/16			5/16	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-200114	(71)出願人	390006323 ボリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成8年(1996)7月30日	(72)発明者	杉山 剛之 静岡県富士市森島344-7
		(72)発明者	穴田 幸雄 静岡県富士市宮島885-11
		(74)代理人	弁理士 古谷 鑑 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物

(57)【要約】

【課題】 ポリオキシメチレンの熱安定性を保持したまま、成形体よりの添加剤しみ出しが著しく改善され、長時間の連続成形に対しても金型の汚れが少なく、成形加工性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01~5重量%と、(b) 特定の窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001~5重量%を配合する。

【特許請求の範囲】

〔請求項1〕 ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5重量%と、(b) シアナミド系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上の窒素含有化合物とホウ酸化合物とからなる窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001～5重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物。

【請求項2】 (b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物が、シアナミド系化合物、尿素系化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上である請求項1記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項3】 (b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物が、メラミン、メラム、メレム、ジシアニジアミド、グアニル尿素、アラントイン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドから選ばれた1種以上である請求項2記載のボリオキシメチレン組成物。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、組成物成形体からのしみ出しが防止され、且つ熱安定性、特に成形時の金型付着物の発生が改善されたポリオキシメチレン組成物に関する。

[0 0 0 2]

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕ポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒド、又はその環状オリゴマーであるトリオキサン、又はトリオキサンと環状エーテル・環状ホルマール等のコモノマーから重合され、末端が安定化処理され、且つ酸化防止剤及びその他の熱安定剤が添加されて分解の防止が図られている。ポリオキシメチレンに添加される酸化防止剤としては、立体障害性フェノール化合物又は立体障害性アミン化合物が、その他の熱安定剤としては、ウラシール類、グアナミン類、グアニジン及びその誘導体、尿素及びその誘導体、ラクタム、アミド化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物等、種々の窒素含有化合物が提案されている。これらの配合されたポリオキシメチレン組成物は成形の際、成形機のシリンダーの中で熱や酸素の影響を受けて、ホルムアルデヒド臭を発生し易くなり、労働（衛生）環境を悪化させたり、また長時間にわたり成形を行うと金型面内に微粉状物、タール状物（MD）が付着して成形品外観の悪化を招く等、成形加工上の欠点を有し、必ずしも満足な結果は得られていなかった。また、ポリオキシメチレン成形体から熱安定剤がしみ出すことにより、電気・電子機器の接点を汚染することで機器の作動不良を生じるなどの問題があり、根本的な解決が望まれていた。

[00031]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題を解決すべく、窒素含有化合物のポリオキシメチレン成形体からのしみ出しについて詳細な検討を行った結果、ホウ酸が種々の窒素含有化合物と塩を形成し、昇華性をなくすが、窒素含有化合物本来の性能は損なわないことを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、ポリオキシメチレンに対して、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5重量%と、(b) シアナミド系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上の窒素含有化合物とホウ酸化合物とかなる窒素含有化合物-ホウ酸塩 0.001～5重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物である。

[0004]

【発明の実施の形態】以下本発明についての詳細な説明を行う。本発明に用いるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基(-CH₂O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー

20 一、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に關しても特に制限はない。

【0005】次に本発明において使用される(a)立体障害性フェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンタエリスリトールエチレングリコール等。

30 チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピオネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジ-

40 ンジルホスホネット、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)が挙げられる。本発明において添加配合される(a)立体障害性フェノール系酸化防止剤の量は、ボリオキシメチレンに対して0.01~5重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が、過小の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じやすくなる。

【0006】本発明で使用される(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成する窒素含有化合物とは、シアナミド系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物、グアニジン系化合物、アミド化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた1種以上である。具体的には、シアナミド、メラミン、メラム、メレム、メロン、ジシアンジアミド、n-ブチルジシアンジアミド、n-ベンチルジシアンジアミド、アンメリド、アンメリン等のシアナミド系化合物、アセトグアナミン、アジボグアナミン、ベンゾグアナミン、フタログアナミン等のグアナミン系化合物、尿素、ビウレット、トリウレット、グアニル尿素、メチレンビスグアニル尿素、アラントイン、尿酸、N,N'-ジフェニル尿素、3-ヒドロキシフェニル尿素、1,3-ビス(3-ヒドロキシフェニル)尿素等の尿素系化合物、グアニジン、1,6-ジグアニジノヘキサン、ビグアニド、1-ノーブチルビグアニド、1-o-トリルビグアニド、アミノグアニジン、メトホルミン、N,N'-ジ-o-トリルグアニジン、N,N'-ジフェニルグアニジン、クレアチニン等のグアニジン系化合物、オキサミド、マロンアミド、スクシンアミド、グルタルアミド、アジボアミド、没食子酸アミド、ビセタム、ビラジナミド、グリカルビラミド等のアミド化合物、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジビン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、ベンゾヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物が挙げられる。これらの窒素含有化合物の中でも好ましいものは、シアナミド系化合物、尿素系化合物、ヒドラジド化合物であり、特に好ましい窒素含有化合物はメラミン、メラム、メレム、ジシアンジアミド、グアニル尿素、アラントイン、コハク酸ジヒドラジド、アジビン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドから選ばれた1種以上である。次に、(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩を構成するホウ酸化合物としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ酸類、三酸化二ホウ素等の酸化ホウ素類が例示される。

【0007】本発明に使用される(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩は、公知の方法で製造することができる。一般的には、これらの塩は水溶液中で容易に製造でき、その溶液から晶析できる。例えば、メラミン等の窒素含有化合物の水溶液と三酸化二ホウ素もしくはホウ酸類の水溶液とから容易に製造できる。メラミン及びホウ酸化合物の水に対する溶解度はあまり高くないため、熱水または沸騰水中に反応原料を溶かすのが好ましい。この反応液を冷却すれば、窒素含有化合物-ホウ酸塩が容易に析出し、濾過および乾燥により容易に充分純粋な状態に単離できる。この場合、メラミン等の窒素含有化合物に対する

るホウ酸化合物の割合は、窒素含有化合物1モルに対してホウ酸化合物中のホウ素0.5~10モルの仕込み比率で調製されるが、好ましい比率は1~5モルである。この比率が、過小の場合は未反応の窒素含有化合物が残ってしまい塩として充分なる効果が得られず、また過大の場合には、塩の収率が低下するため、製造効率の悪化を招き好ましくない。この他、窒素含有化合物-ホウ酸塩は、窒素含有化合物とホウ酸化合物の両者を一度に水以外の極性溶媒に添加し均一に混合する方法、一方を極性溶媒に溶解させ他方をそのまま徐々にこの溶液に添加する方法、両者を予め別々に溶媒に溶解させた後それぞの溶液を混合する方法、ポリエチレン等のビニル重合体に両者を添加し二軸押出機等で溶融混練する方法等により製造することができる。本発明において添加配合される(b) 特定の窒素含有化合物-ホウ酸塩の量は、ポリオキシメチレンに対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%である。この添加量が、過小の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ材料自体の韌性を低下させ、成形体の衝撃特性等の悪化を招き好ましくない。

【0008】本発明の組成物に配合される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩は、ポリマーの重合段階におけるモノマーに添加されても良いし、ポリマーの安定化工程で添加されても良い。又、本発明のポリオキシメチレン組成物には、必須ではないが、更にその目的に応じ、本願の(b) 窒素含有化合物-ホウ酸塩以外の有機、無機の金属含有化合物及び/又はポリアクリルアミドを含むポリアミド、メラミン樹脂、尿素樹脂等のその繰り返し構造の中に窒素を含有する高分子重合体から選ばれた一種以上を配合し得る。本発明に用いるポリオキシメチレン組成物には、更に公知の各種添加剤を配合し得る。例えば、各種の着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等である。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させない範囲内であるならば、公知の無機、有機、金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような無機充填剤の例としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。又、本発明のポリオキシメチレン成形品の調製は、従来の樹脂成形品調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または、二軸の押出機により、練り込み押出してペレット調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等、何れも使用できる。又、かかる成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリオキシメチレンの一部または全部を粉碎し、これをその他の成分を混合

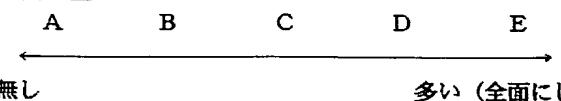
した後、押出等を行うことは、添加物の分散性を良くする上で好ましい方法である。

【0009】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、以下の例に示した評価の方法は次の通りである。

1) 成形品からの添加剤しみ出し量

* 試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機（東芝機械（株）製；IS80EPN）を用いて、シリンダー温度190°Cにて寸法50×70×3（mm）の成形品を成形し、80°C、95%RHの湿潤条件下で1時間、次に140°C、乾燥条件下で1時間処理した後の成形品表面を目視で観察し、添加剤のしみ出し状態を下記5段階で評価した。



2) 熱安定性（加熱重量減少率）

試料5gを空気中で、235°C、45分間加熱した場合の重量減少率を示す。

3) 成形性（金型付着物の量）

試料ポリオキシメチレン組成物を用い、下記条件で特定の形状の成形品を連続成形（24Hr）し、金型付着物の量を評価した。即ち、連続成形を行った時の金型の汚れを目視観察にて下記5段階で評価した。

* (成形条件)

射出成形機：東芝IS30EPN（東芝機械（株）製）

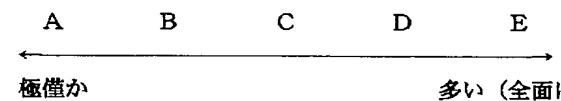
シリンダー温度：210°C

射出圧力：750 kg/cm²

射出時間：4 sec

冷却時間：3 sec

金型温度：30°C



実施例1～6

ポリオキシメチレン共重合体（ポリプラスチックス（株）製、商品名「ジュラコン」）に、表1に示す(a)立体障害性フェノール系酸化防止剤と、本発明の窒素含有化合物-ホウ酸塩以外の化合物を配合した場合について、実施例1～6と同様にしてペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表1に示す。

比較例1～4

★また、比較のため、表1に示すように、(a)立体障害性フェノール系酸化防止剤と、本発明の窒素含有化合物-ホウ酸塩以外の化合物を配合した場合について、実施例1～6と同様にしてペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表1に示す。

【0010】

【表1】

★

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
ヒンダードフェノール系酸化防止剤（注-1）（重量%）	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-2 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5
窒素含有化合物-ホウ酸塩（注-2）（重量%）	b-1 0.03	b-1 0.30	b-1 1.00	b-2 0.30	b-3 0.30	b-1 0.30	—	—	—	—
窒素含有化合物（注-3）（重量%）	—	—	—	—	—	—	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	—
ホウ酸化合物（注-4）（重量%）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	d-1 0.3
成形品外観（添加剤しみ出し）	A	A	A	A	A	A	D	E	C	A
加熱重量減少率（ppm/min）	90	70	60	120	90	65	80	340	100	—
成形性（金型付着物）	B	B	A	B	B	B	D	E	D	E

* 測定時に分解が激しく起こったため、測定不能。

【0011】注-1) 立体障害性フェノール系酸化防止 50 剤

a-1; ベンタエリスリトルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

a-2; トリエチレングリコールビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

注-2) 窒素含有化合物-ホウ酸塩

b-1; メラミン-ホウ酸塩

オルトホウ酸(248 g)を90°Cの水(1500ml)に溶解させる。これとは別に、メラミン(126 g)を90°Cの水(4000ml)に溶解させる。攪拌しながら、このメラミン水溶液をオルトホウ酸水溶液に注ぎ、両水溶液を混合した。混合溶液を一晩放冷し、塩を析出させた後、濾過及び熱水にて3回洗浄し、105°Cの真空乾燥機中で一晩乾燥させて、メラミン-ホウ酸塩を得た。尚、収量は196 gであった。

b-2; ジシアンジアミド-ホウ酸塩

メラミンの代わりにジシアンジアミド(126 g)を90°Cの水(1500ml)に溶解させた水溶液を用いる以外は、メラミン-ホウ酸塩の場合と同じ条件でジシアンジアミド-ホウ酸塩を得た。尚、収量は223 gであった。

-ホウ酸塩を得た。尚、収量は205 gであった。

b-3; アジビン酸ジヒドラジド-ホウ酸塩

メラミンの代わりにアジビン酸ジヒドラジド(174 g)を90°Cの水(1500ml)に溶解させた水溶液を用いる以外は、メラミン-ホウ酸塩の場合と同じ条件でジシアンジアミド-ホウ酸塩を得た。尚、収量は223 gであった。

注-3) 窒素含有化合物

c-1; メラミン

c-2; ジシアンジアミド

c-3; アジビン酸ジヒドラジド

注-4) ホウ酸化合物

d-1; オルトホウ酸

[0012]

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかなる如く、本発明によれば、ポリオキシメチレンの熱安定性を保持したまま、成形体よりの添加剤しみ出しが著しく改善され、長時間の連続成形に対しても金型の汚れが少なく、成形加工性に優れた樹脂組成物を得ることができる。